

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-296068

(43) 公開日 平成9年(1997)11月18日

(51) Int.Cl.⁶
C 0 8 J 9/28

識別記号
1 0 2

庁内整理番号

F I
C 0 8 J 9/28

技術表示箇所

1 0 2

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平8-109962

(22) 出願日 平成8年(1996)4月30日

(71) 出願人 000004628

株式会社日本触媒

大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

(72) 発明者 河野 克之

大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社

日本触媒内

(72) 発明者 伊藤 裕子

大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社

日本触媒内

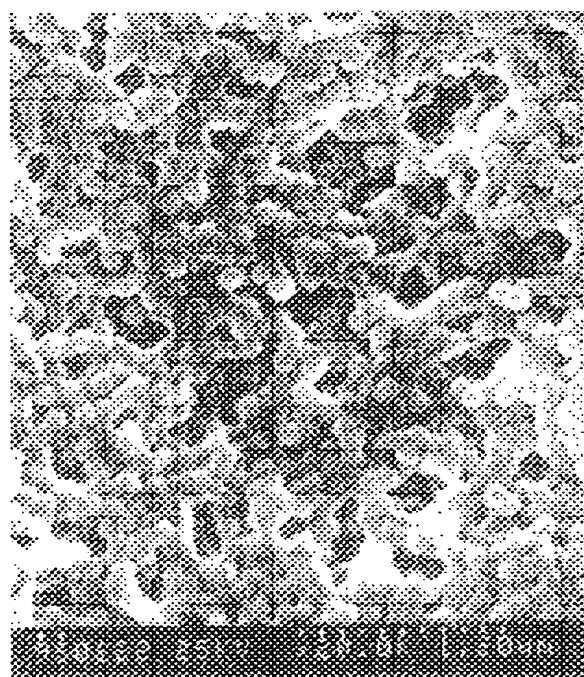
(74) 代理人 弁理士 植木 久一

(54) 【発明の名称】 ゲル化物の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 無機または有機微粒子の水分散体をゲル化物の製造原料として用い、水分散体中のこれらの微粒子をゲル化・凝集させてゲル化物を製造する際の最適な製造条件を見出し、この製造方法で得られるゲル化物を、種々の用途に展開可能である多孔質膜や多孔質材として提供することを課題とする。

【解決手段】 微粒子が水性媒体中に安定に分散している水分散体を、支持体上に塗布して水分散体層を形成し、該水分散体層中の全ての水が飛散する前に、水分散体を不安定化させることによって前記微粒子を凝集させ、次いで乾燥させることを特徴とするゲル化物の製造方法である。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 微粒子が水性媒体中に安定に分散している水分散体を、支持体上に塗布して水分散体層を形成し、該水分散体層中の全ての水が飛散する前に、水分散体を不安定化させることによって前記微粒子を凝集させ、次いで乾燥させることを特徴とするゲル化物の製造方法。

【請求項2】 水分散体が加熱によって不安定化するものである請求項1に記載の製造方法。

【請求項3】 水分散体中の微粒子の凝集を、水分散体のゲル化温度以上、かつゲル化温度における飽和水蒸気圧と同じ水蒸気圧以上の雰囲気下で行うものである請求項2に記載の製造方法。

【請求項4】 ゲル化物が、平均直径500nm以下の開孔を多数有する多孔質膜である請求項1～3のいずれかに記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、微細で均一な開孔を多数有するゲル化物を製造する方法に関するものであり、詳細には、水性媒体中に無機または有機微粒子が安定に分散している水分散体において、これらの微粒子を融着させることなく、ほぼ粒子状態を維持したまま凝集・ゲル化させることによって、粒子と粒子の間隙を開孔として残存させる新しいゲル化物の製造方法に関するものである。本発明の製造方法は、種々の用途に展開可能である多孔質膜や多孔質材を形成する方法として有用である。

【0002】

【従来の技術】エマルションやラテックスといった水分散体中のポリマー粒子が、均一な連続した被膜を作成する機構（造膜機構）は、次の様に考えられている。

①水分散体の層を形成した後、この層中に水が充分存在している間は、エマルション粒子はブラウン運動によって自由に動き回っている。

②乾燥が進んで水の量がかなり減少すると、粒子は水の表面張力によって互いに引き寄せられ、最密充填状態となったところから粒子の融着が始まる。

③粒子の融着は、分散安定化に寄与していた保護層が破壊されてから、粒子同士が、最密充填状態においてもまだ残存している水の毛細管圧によって、あるいはポリマー分子鎖（セグメント）が運動して相互拡散することによって、またはポリマー分子鎖の粘性流動によって、粒子が変形しながら融着し、連続被膜を形成する。

【0003】現在においても、上記③における粒子の融着後、粒子が変形して被膜化するときの要件の全てが理論的に明確になっているわけではないが、エマルション等の水分散体を扱う塗料や接着剤分野の当業者は、T_gまたは最低造膜温度を把握し、必要に応じて造膜助剤等を添加するなどして、均一な連続被膜を形成している。

【0004】一方、エマルションやラテックスを用いて比較的厚膜の塗膜を得る様な用途の場合、感熱ゲル化システムが利用されている。例えば特開平4-261453号には、ラテックスを効率よく乾燥させるための感熱ゲル化剤の使用が開示されている。すなわち、ラテックスの媒体である水は、沸点が高い上に比熱が大きく、特に厚膜の場合は、塗膜表面の乾燥速度と塗膜内部の乾燥速度に差が生じ易いため、いわゆる「皮張り現象」を起こす。しかし、感熱ゲル化剤をラテックス中に添加すると、加熱乾燥時に塗工液中のラテックスが凝集し、塗膜内部の乾燥を速めるので、乾燥のための熱エネルギーを節約し、さらにカルボン酸と多価金属錯体の架橋によって耐水性に優れた塗膜を作成できる、という技術思想である。

【0005】この技術における感熱ゲル化剤は、前記した造膜機構のうち、②における粒子の引き寄せ合いと最密充填後の融着、あるいは③における粒子の変形・融着を、水がまだ充分乾燥していない状態で、ゲル化剤によるゲル化・凝集作用を利用して促進させるものである。従って、凝集した粒子は、既にかかなり変形して融着し、その後連続被膜を形成していくものと考えられる。

【0006】ところで、近年、微細な開孔を有する膜やフィルター等が種々の用途において機能性材料として利用されている。ポリマー材料の多孔質膜の作製方法として現在採用されているものには、ポリマー溶液中の相分離を利用する方法、ポリマーフィルムに高エネルギー線でエッチングを施す方法、ポリマーフィルムの延伸を利用する方法があり、またセラミックス等の無機粉末の多孔質膜を作製する方法として焼結法も用いられている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明では、無機または有機微粒子の水分散体をゲル化物の製造原料として用い、水分散体中のこれらの微粒子をゲル化・凝集させてゲル化物を製造する際の最適な製造条件を見出し、この製造方法で得られるゲル化物を、種々の用途に展開可能である多孔質膜や多孔質材として提供することを課題として掲げるものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明のゲル化物の製造方法は、微粒子が水性媒体中に安定に分散している水分散体を、支持体上に塗布して水分散体層を形成し、該水分散体層中の全ての水が飛散する前に、水分散体を不安定化させることによって、水分散体中の前記微粒子を凝集させ、次いで乾燥させるところに要旨を有する。水分散体は、加熱によって不安定化するものであることが好ましい。水分散体中の微粒子の凝集を、ゲル化温度以上、かつゲル化温度における飽和水蒸気圧と同じ水蒸気圧以上の雰囲気下で行うものであることは、いずれも本発明法の好ましい実施態様である。本発明の方法で得られるゲル化物は、平均直径500nm以下の開孔を多数

有する多孔質層であると、微細孔を有する多孔質膜や多孔質材として、種々の用途展開が可能である。もちろん、より大きな開孔を多数有する多孔質膜や多孔質材も製造可能であり、本発明の製造方法によれば、用途に応じて態様を適宜変更することができる。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明のゲル化物の製造方法は、微粒子が水性媒体中に安定に分散している水分散体を支持体上に塗布して水分散体層を形成した後、該層中の全て水が飛散する前に、これらの微粒子の分散状態を不安定化させて、その粒子状態をほぼ維持したまま凝集させるところに最大のポイントを有するものである。本発明のゲル化物の形成過程と、一般的なポリマー粒子のエマルジョンを被膜化したときの違いを図を用いて説明する。図1のAは、通常のエマルジョンの被膜化機構、BおよびCは本発明のゲル化物の形成機構をモデル的に示した図である。

【0010】通常のエマルジョンは、

(1) エマルジョンを塗工することによってエマルジョン層を形成した後、乾燥段階の初期では、この層中に水が充分存在しているので、ポリマー粒子はブラウン運動によって自由に動き回っている。

(2) 乾燥が進んで水の量がかなり減少すると、ポリマー粒子は水の表面張力によって互いに引き寄せられ、最密充填状態となる。

(3) 最密充填状態となったポリマー粒子は、残存している水の毛細管圧によって、あるいはポリマー分子鎖（セグメント）が運動して相互拡散することによって、またはポリマー分子鎖の粘性流動によって、該粒子が変形しながら融着する。

(4) ポリマー粒子の界面が消失し、均一な連続被膜が形成される。という機構で被膜化する。

【0011】一方、本発明のゲル化物は、Bのパターンにおいては、

(1) ポリマー粒子のみに限定されず、無機または有機微粒子が水分散体中に存在している点以外は、Aと同じである。

(2) 水分散体層中にまだ水が充分存在している段階で、水分散体を不安定化させることにより、微粒子が、その粒子形状を保持したまま、ゲル化して、凝集し、各粒子は間隙を残した状態で結合する。

(3) 粒子が間隙を残して結合した状態のまま、水が飛散することによってゲル化物が形成される。というものであるか、または微粒子として融着可能なものを用いた場合には、Cとして示す様に、(1)、(2)はBと同じである。(3)(2)において、粒子は間隙を残して結合するが、水を飛散させるための加熱乾燥時に、粒子の一部が隣接する粒子と融着することがある。しかし粒子間の空隙が残存する程度の僅かな変形・融着であるので、やはりゲル化物が形成される。というものである。

【0012】なお、このCパターンの場合には粒子の一部が変形融着するので、Bのパターンよりもゲル化物としての物理的強度は優れたものになることが多い。Bのパターンによって生成するゲル化物において、粒子と粒子の結合を確実にし堅固なゲル化物を形成する目的で、粒子間架橋システムを用いてもよい。

【0013】この様に本発明の製法では、水分散体中の無機または有機微粒子が、その粒子状態をほぼ維持した（以下、上記BのパターンとCのパターンを合わせて「粒子状態をほぼ維持した」と表現する）まま凝集するため、粒子同士が間隙を有した状態で結合し、その後、水が飛散することによって被膜化する。このため、粒子と粒子の間の空隙がそのまま開孔として残存したゲル化物を得ることができるのである。

【0014】本発明法では、水分散体中の微粒子の凝集を、水分散体を不安定化させることにより行う。すなわち粒子の凝集は、水が乾燥して被膜化された後ではなく、水分散体を支持体に塗布して水分散体層を形成した後、該水分散体層から全ての水が飛散してしまう前に、行わなければならない。そこで本発明法では、水分散体を不安定化させて、それまで安定に分散していた微粒子を凝集させる方法として、感熱ゲル化法を用いることが推奨される。またゲル化方法として、後述する光ゲル化法を用いることもできる。

【0015】感熱ゲル化法は、①水分散体自体に温度変化によって不安定化する性質を与える方法、例えば曇点を持ったノニオン系乳化剤を利用して水分散体を製造し、曇点以上に加温して水分散体をゲル化させる方法、②感熱ゲル化剤を添加して、該感熱ゲル化剤のゲル化温度以上に加温することによって水分散体をゲル化させる方法、等が挙げられる。なお、ここでいう水分散体の「製造」には、有機微粒子（例えばポリマー粒子）を乳化重合によって製造する方法や、他の重合方法で重合したポリマー、あるいは無機粉末等を、分散剤や乳化剤を用いて水性媒体中に安定に微粒子状に分散させることによって水分散体化する方法も含まれる。

【0016】感熱ゲル化方法において、上記①の方法を採用するには、曇点を有するノニオン系乳化剤を利用して乳化重合するか、別に製造したポリマーや無機化合物をノニオン系乳化剤（分散剤）を用いて強制的に分散させて水分散体を製造する方法を用いるとよい。

【0017】ノニオン系乳化剤の具体例としては、ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール、脂肪酸・ポリエチレングリコールエステル、高級アルコール・ポリエチレングリコールエーテル、アルキルフェノール・ポリエチレングリコールエーテル、アルキルアミン・ポリエチレングリコール縮合物、アルキルアミド・ポリエチレングリコール縮合物、ソルビタン脂肪酸モノエステル・ポリエチレングリコール縮合物等が挙げられる。これらの乳化剤は、種類によって、30℃前後から10

0℃以上の曇点を有する。曇点が98℃以下の乳化剤は、ゲル化させる時に、水の飛散の制御が容易であり、均一な開孔が形成されたゲル化物を得易いので好ましく使用できるが、100℃以上の曇点を有する乳化剤であっても、水溶性の物質を加えることによって曇点を下げることが可能なため、このような乳化剤も本発明法で用いることができる。

【0018】②の方法で利用できる感熱ゲル化剤は、ケイフッ化ナトリウム、ケイフッ化カリウム等のケイフッ化物、硫酸アンモニウム亜鉛錯体、炭酸アンモニウム亜鉛錯体等の金属錯体、酸化亜鉛と無機または有機アンモニウム塩（これらの錯体）、ニトロパラフィン、有機エステル類、ポリビニルメチルエーテル、ポリプロピレングリコール、ポリエーテルポリホルマール、ポリエーテル変性ポリシロキサン、アルキルフェノールホルマリン縮合物のアルキレンオキサイド付加物、官能性ポリシロキサン、水溶性変性シリコーン油、シリコーングリコール共重合体、水溶性ポリアミド、デンプン、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、たんぱく質、ポリリン酸あるいは前述の曇点を有するノニオン系乳化剤等が挙げられ、これらの1種または2種以上を混合して用いることができる。感熱ゲル化剤を2種以上混合して用いる方が、ゲル化温度の制御が容易となるため好ましく、ニトロパラフィン、有機エステル類等は酸化亜鉛との併用が効果的である。

【0019】感熱ゲル化剤の好ましいゲル化温度は、10～98℃である。10℃より低いゲル化温度では、水分散体と感熱ゲル化剤を混合した後の保存安定性、ポットライフが確保できないため好ましくない。また98℃を超えるゲル化温度の場合、ゲル化反応よりも水の飛散速度が大きくなり、均一な開孔が形成されたゲル化物が得にくいいため好ましくない。なお「感熱ゲル化」とは、常温で全くゲル化が進まないという意味ではなく、ゲル化温度以上に加温することによって、ゲル化反応の進行が著しく促進されるという広義の意味の「感熱ゲル化」作用をいうものとする。

【0020】本発明法では、水分散体を不安定化させる方法として、感熱ゲル化法以外に、光ゲル化法を採用してもよい。光ゲル化法は、光分解性の乳化剤を用いて水分散体を製造し（前記した通り、「製造」には「乳化重合」および「強制分散」のいずれも含まれる）、ゲル化させる時には光を照射して乳化剤を分解させ、その粒子安定化機能を失活させる方法である。

【0021】水分散体の組成自体は、感熱ゲル化法、光ゲル化法、いずれを用いる場合においても特に限定されないが、有機系の場合は、微粒子としてはポリマー粒子が好ましく用いられ、具体例を示せば、（メタ）アクリル酸およびそのエステルを主体とし、種々の重合可能な1官能或多官能モノマーを共重合したアクリル系エマルジョン；SBR、NBR、IR、NR等のゴム系ラテッ

クス；ポリエステルやポリウレタンの水分散体させたもの等が挙げられる。また、2種以上のエマルジョンのブレンドも可能であり、コア・シェル型の粒子を有するエマルジョンであってもよい。無機系微粒子の水分散体としては、無機化合物や無機顔料等を、ノニオン系の分散剤や乳化剤、あるいはその他の分散剤や乳化剤を用いて分散させたものが利用可能である。

【0022】本発明のゲル化物は、種々の用途展開が可能であるので、用途に応じて水分散体の組成を選択することが望ましい。例えば、常温レベルで使用されるゲル化物を製造するのに、常温で保存したときにゲル化物中の粒子が粘性流動を起こし、多孔性が失われてしまう様な構成では問題なので、T_gが0℃以上の組成のポリマーエマルジョンを使用するか、あるいはT_gがもっと低くても、架橋によって被膜化した後の易動性（変形能）を抑制した構成のポリマーのエマルジョン、または無機粒子の水分散体を選択する、という様に、用途に応じてゲル化物を構成する粒子の分子設計をすることが推奨される。

【0023】本発明法では、均一なゲル化物を得るために、水分散体エマルジョン層から水を飛散させるときに、該水分散体のゲル化温度以上で、かつこのゲル化温度における飽和水蒸気圧と同じ水蒸気圧以上の雰囲気で行うことが好ましい。この雰囲気条件では、ゲル化温度以上であるので、感熱ゲル化作用によって水分散体中の粒子のゲル化・凝集が進行し、一方、ゲル化温度における飽和水蒸気圧と同じ水蒸気圧以上に雰囲気を調整することによって、塗布された水分散体層からの水の飛散が抑制されるからである。特に、支持体上への塗布厚が小さい、または水分散体の不揮発分が高く、飛散させる水の量が少ない場合、あるいは用いる感熱ゲル化剤のゲル化温度が高い場合は、ゲル化の進行度合いより水の飛散の方が速くなることがあり、均一なゲル化物が得られないことがあるので、上記雰囲気下で水の飛散を抑えながら、ゲル化・凝集を行うことが好ましい。ゲル化・凝集が完了した後は、上記雰囲気下ではなく、積極的に水が飛散する条件へと変更すればよい。

【0024】なお、ゲル化速度が速い、あるいはゲル化温度の低い感熱ゲル化剤を利用すれば、ゲル化反応進行中に、水分散体層からの水の飛散が並行して起っても均一なゲル化物が得られる。一方、光ゲル化方法では、低温で光照射を行って粒子を凝集させてから、水分散体層の水を飛散させればよい。

【0025】水分散体は、その不揮発分を20重量%以上にすることが好ましい。20重量%より低いと、水分散体中の微粒子の絶対数が少なくなるので、粒子同士が凝集しにくくなると共に、被膜に乾燥収縮によるクラック等が入り易く、均一なゲル化物が得にくい。不揮発分の上限は特に限定されないが、70重量%を超えると高粘度になって、支持体に塗布するときの作業性が悪いた

め好ましくない。

【0026】本発明法で得られるゲル化物は、これまで説明した様に、エマルジョン中の無機または有機微粒子が、その粒子状態をほぼ維持しながら凝集・ゲル化して被膜化するため、略球状の粒子と粒子の間の空隙が、開孔として被膜中に存在する特殊なゲル化物となるのである。このため、得られるゲル化物の開孔の大きさは、水分散体中の無機または有機微粒子の大きさに影響を受ける。例えば、水分散体中の微粒子（凝集する前）の平均粒径が $10\mu\text{m}$ 以下のものを使用すると、得られるゲル化物は、平均直径 500nm 以下の微細でかつ均一な開孔が多数形成されたものとなる。

【0027】また水分散体中の微粒子の粒径分布をシャープにすれば、開孔径の分布度合いをシャープにすることができる。また、水分散体中の粒子の大きさや固形分濃度をコントロールすれば、開孔の大きさや密度（単位体積当たりの開孔数）を自由にコントロールすることが可能である。さらに粒子の素材・性質を用途に応じて適宜選択することにより、本発明の多孔質膜を様々な分野に適用することができる。

【0028】例えば、エアフィルター、濾過膜・半透膜や選択的透過性を有する特殊膜関連分野や、バッテリーセパレーター、あるいは被記録材等の分野にも有用である。

【0029】

【実施例】以下実施例によって本発明をさらに詳述するが、下記実施例は本発明を制限するものではなく、前・後記の趣旨を逸脱しない範囲で変更実施することは全て本発明の技術範囲に包含される。なお、以下の実施例で、「%」、「部」とあるのは特に断らない限り、「重量%」、「重量部」を表すものとする。

【0030】実施例1

滴下ロート、攪拌機、窒素導入管、温度計および還流冷却器を備えたフラスコに、イオン交換水 170 部、ノニポール 200 （三洋化成工業社製のポリエチレングリコールノニルフェニルエーテル系乳化剤）を 17 部、ニューポール $PE-64$ （三洋化成工業社製のポリエチレングリコールポリプロピレングリコールブロック共重合

体系乳化剤）を 2 部仕込み、緩やかに窒素を吹き込みながら 45°C に加熱した。滴下ロートに、メタクリル酸メチル 292 部、アクリル酸ブチル 23 部、スチレン 135 部からなるモノマー混合物を入れ、そのうちの 25% をフラスコ内に滴下した。

【0031】続いて亜硫酸水素ナトリウムの 1% 水溶液を 15 部と過硫酸アンモニウムの 3% 水溶液 15 部をフラスコ内に加えた。 30 分後、残りのモノマー混合物と亜硫酸水素ナトリウムの 1% 水溶液 62 部、過硫酸アンモニウムの 1% 水溶液 62 部をそれぞれ 3 時間に亘って滴下した。滴下中は、フラスコ内温度を $50\sim 54^{\circ}\text{C}$ に保持し、さらに滴下終了後同温度で 1 時間攪拌して、重合を終了させた。不揮発分 50.2% 、 $\text{pH}2.1$ 、平均粒子径 120nm のポリマー粒子が分散した水性樹脂分散液〔1〕を得た。

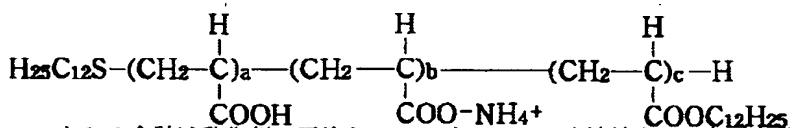
【0032】この水性樹脂分散液〔1〕 100 部に、予め硫酸亜鉛 100 部に対して 25% アンモニア水 108 部加えて作製した硫酸アンモニウム亜鉛錯体 48% 水溶液を 6 部加え、よく攪拌し、塗布用水分散体〔1〕を得た。 $3\mu\text{m}$ のポリビニルアルコールがプライマー層として塗布されている $100\mu\text{m}$ のPETフィルムに、#20のバーコーターを用いて塗布用水分散体〔1〕を塗工し、すぐに 80°C 、湿度 60% の恒温恒湿機中に 15 分間入れ、水分散体層中のポリマー粒子のゲル化と被膜の乾燥を行った。乾燥膜厚が $25\mu\text{m}$ のゲル化物〔1〕を得た。

【0033】実施例2

滴下ロート、攪拌機、窒素導入管、温度計および還流冷却器を備えたフラスコに、イオン交換水 322 部を仕込み、緩やかに窒素を吹き込みながら 80°C に加熱した。メタクリル酸メチル 265 部、ジビニルベンゼン 117 部、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン 8 部、下記式で代表される乳化剤の 20% 水溶液 70 部、イオン交換水 175 部および 25% アンモニア水 3 部を攪拌混合して、滴下用プレエマルジョンを調製し、そのうちの 2% をフラスコに滴下した。

【0034】

【化1】



【0035】（ただし、 a と b の合計は乳化剤の平均として 20 、 c は 1 または 2 である。また各単量体ユニットは、乳化剤の分子内でランダムに結合しているものとする。）

続いて過硫酸カリウムの 5% 水溶液 20 部をフラスコに注入し、 30 分後、残りのプレエマルジョンの滴下を開始し、 5 時間後に滴下を終了した。滴下中はフラスコ内温度を $78\sim 82^{\circ}\text{C}$ に保持し、滴下終了後に過硫酸カリ

ウムの 2% 水溶液を 20 部追加投入して、さらに同温度で 1 時間攪拌し、重合を終了させ、不揮発分 40.4% 、 $\text{pH}8.1$ 、平均粒子径 176nm のポリマー粒子が分散した水性樹脂分散液〔2〕を得た。

【0036】この水性樹脂分散液〔2〕 100 部に、実施例1と同様にして作製した硫酸アンモニウム亜鉛錯体 48% 水溶液を 7.5 部と、TPA-4380（東芝シリコン社製のポリエーテル変性シリコン系感熱ゲル化

剤)を1部加え、よく攪拌し、塗布用水分散体〔2〕を得た。#26のバーコーターを用いた以外は、実施例1と同様にして、塗布用水分散体〔2〕を塗工・ゲル化・乾燥したところ、乾燥膜厚25 μ mのゲル化物〔2〕が得られた。

【0037】実施例3

滴下ロート、攪拌機、窒素導入管、温度計および還流冷却器を備えたフラスコに、イオン交換水183部と、アクアロンHS-10(第一工業製薬性の反応性乳化剤)1部を仕込み、緩やかに窒素を吹き込みながら70℃に加熱した。メタクリル酸メチル298部、アクリル酸2-エチルヘキシル141部、スチレン50部、アクリル酸6部、メタクリル酸グリシジル5部と、アクアロンHS-10を7部、イオン交換水194部を混合攪拌して、滴下用プレエマルションを調製し、そのうちの5%をフラスコ内に滴下した。

【0038】続いて亜硫酸水素ナトリウムの1%水溶液を20部と過硫酸カリウムの3%水溶液20部をフラスコ内に加えた。15分後、残りのプレエマルションと亜硫酸水素ナトリウムの1%水溶液37部、過硫酸カリウムの3%水溶液37部をそれぞれ3時間に亘って滴下した。滴下中は、フラスコ内温度を68~72℃に保持し、さらに滴下終了後同温度で1時間攪拌して、重合を終了させた。不揮発分50.9%、pH1.7、平均粒子径118nmのポリマー粒子が分散した水性樹脂分散液〔3〕が得られた。

【0039】この水性樹脂分散液〔3〕100部に、予め、酸化亜鉛46部、炭酸水素アンモニウム49部、25%アンモニア水116部を加えて作った炭酸アンモニウム亜鉛錯体45%水溶液を10部加え、よく攪拌し、塗布用水分散体〔3〕を得た。3 μ mのポリビニルアルコールがプライマー層として塗布されている100 μ mのPETフィルムに、#20のバーコーターを用いて塗布用水分散体〔3〕を塗工し、すぐに80℃、湿度96%の恒温恒湿機中に1分間入れ、次いで80℃の乾燥機内で1分乾燥し、水分分散体層中のポリマー粒子のゲル化と被膜の乾燥を行った。乾燥膜厚が25 μ mのゲル化物〔3〕を得た。

【0040】実施例4

滴下ロート、攪拌機、窒素導入管、温度計および還流冷却器を備えたフラスコに、イオン交換水275部を仕込み、緩やかに窒素を吹き込みながら70℃に加熱した。アクリル酸ブチル315部、ジビニルベンゼン135部、ノニボル200(三洋化成工業製のポリエチレングリコールノニルフェニルエーテル系の乳化剤)を27部と、アニオン系乳化剤であるハイテノールN-08(第一工業製薬製ポリエチレングリコールアルキルフェニルエーテル硫酸アンモニウム)16部をイオン交換水214部と混合攪拌して、滴下用プレエマルションを調製し、そのうちの5%をフラスコ内に滴下した。

【0041】次いで、2, 2'-アゾビス(2-アミノプロパン)二塩酸塩の5%水溶液を5部をフラスコ内に加えた。20分後、残りのプレエマルションを3時間に亘って滴下した。滴下中は、フラスコ内温度を68~72℃に保持し、さらに滴下終了後同温度で1時間攪拌して、重合を終了させた。不揮発分49.8%、pH1.8、平均粒子径132nmのポリマー粒子が分散した水性樹脂分散液〔4〕が得られた。

【0042】この水性樹脂分散液〔4〕100部に、実施例1と同様にして作製した硫酸アンモニウム亜鉛錯体48%水溶液を10部加え、よく攪拌し、塗布用水分散体〔4〕を作製し、実施例1と同様にして、乾燥膜厚が25 μ mのゲル化物〔4〕を得た。

【0043】実施例5

滴下ロート、攪拌機、窒素導入管、温度計および還流冷却器を備えたフラスコに、イオン交換水223部、実施例2で用いた乳化剤の20%水溶液80部と25%アンモニア水3部を仕込み、緩やかに窒素を吹き込みながら80℃に加熱した。メタクリル酸メチル324部、ジビニルベンゼン36部、実施例2で用いた乳化剤の20%水溶液36部、25%アンモニア水2部とイオン交換水142部を攪拌混合して、滴下用プレエマルションを調製し、そのうちの15%をフラスコに滴下した。

【0044】続いて亜硫酸水素ナトリウムの1%水溶液10部と過硫酸カリウムの5%水溶液24部をフラスコ内に加えた。30分後、残りのプレエマルションの滴下を始め、4時間かけて滴下を終了した。滴下中は、フラスコ内温度を78~82℃に保持し、滴下開始2時間後には2%過硫酸カリウム水溶液を20部追加投入した。さらに滴下終了後、2%の過硫酸カリウム水溶液を20部投入し3時間攪拌した。

【0045】次に、アクリル酸エチル30部、N-ビニルピロリドン8部、メタクリル酸グリシジル2部、実施例2で用いた乳化剤の20%水溶液4部とイオン交換水16部を攪拌して調製しておいたプレエマルションを、フラスコ内に30分かけて滴下した。滴下中はフラスコ内温度を68~72℃に保持し、滴下終了後に過硫酸カリウムの2%水溶液を20部投入して、さらに同温度で1時間攪拌し、重合を終了させた。不揮発分42.3%、pH8.0、平均粒子径50nmのポリマー粒子が分散した水性樹脂分散液〔5〕を得た。

【0046】この水性樹脂分散液〔5〕100部に、TPA-4390(東芝シリコン社製のポリエーテル変性シリコン系感熱ゲル化剤)を3部加え、よく攪拌し、塗布用水分散体〔5〕を作製し、実施例2と同様にして、乾燥膜厚25 μ mのゲル化物〔5〕を得た。

【0047】実施例6

滴下ロート、攪拌機、窒素導入管、温度計および還流冷却器を備えたフラスコに、イオン交換水183部と、アクアロンHS-10を1部仕込み、緩やかに窒素を吹き

込みながら70℃に加熱した。メタクリル酸メチル15部、アクリル酸2-エチルヘキシル284部、スチレン50部、アクリル酸6部、メタクリル酸グリシジル5部と、アクアロンHS-10を7部、イオン交換水194部を混合攪拌して、滴下用プレエマルジョンを調製し、そのうちの5%をフラスコ内に滴下した。

【0048】続いて亜硫酸水素ナトリウムの1%水溶液を20部と過硫酸カリウムの3%水溶液20部をフラスコ内に加えた。15分後、残りのプレエマルジョンと亜硫酸水素ナトリウムの1%水溶液37部、過硫酸カリウムの3%水溶液37部をそれぞれ3時間に亘って滴下した。滴下中は、フラスコ内温度を68～72℃に保持し、さらに滴下終了後同温度で1時間攪拌して、重合を終了させた。不揮発分50.6%、pH1.8、平均粒子径128nmのポリマー粒子が分散した水性樹脂分散液〔6〕が得られた。

【0049】この水性樹脂分散液〔6〕10部と、実施例2で得られた水性樹脂分散液〔2〕90部を加え、TPA-4380（東芝シリコン社製のポリエーテル変性シリコン系感熱ゲル化剤）を1部と、実施例1と同様にして作製した硫酸アンモニウム亜鉛錯体48%水溶液を5部加え、よく攪拌し、塗布用水分散体〔6〕を得た。3μmのポリビニルアルコールがプライマー層として塗布されている100μmのPETフィルムに、#24のパークーターを用いて塗布用水分散体〔4〕を塗工し、すぐに80℃、湿度96%の恒温恒湿機中に1分間入れゲル化させた後、80℃の熱風乾燥機内で1分乾燥させ、乾燥膜厚が25μmのゲル化物〔6〕を作製した。

【0050】実施例7

実施例1で得られた水性樹脂分散液〔1〕87部に、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールモノイソブチレート13部を添加し、よく攪拌した。この水性樹脂分散液に、実施例1と同様にして作製した硫酸アンモニウム亜鉛錯体48%水溶液を5部加え、よく攪拌し、塗布用水分散体〔7〕を得た。3μmのポリビニルアルコールがプライマー層として塗布されている100μmのPETフィルムに、#26のパークーターを用いて塗布用水分散体〔7〕を塗工し、すぐに80℃、湿度96%の恒温恒湿機中に1分間入れゲル化させた後、80℃の熱風乾燥機内で1分乾燥させ、乾燥膜厚が25μmのゲル化物〔7〕を作製した。

【0051】比較例1

実施例3で得られた水性樹脂分散液〔3〕をそのまま塗布用水分散体〔8〕として用い、#30のパークーターで3μmのポリビニルアルコールがプライマー層として塗布されている100μmのPETフィルムに塗布し、80℃の熱風乾燥機で1分間乾燥した。乾燥膜厚が25μmの比較用シート〔8〕を作製した。

【0052】各実施例1～7で得られたゲル化物〔1〕

～〔7〕と比較例1で得られた比較用シート〔8〕の表面状態を走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて2万倍に拡大して、孔の形成状態を観察し、結果を表1にまとめた。また、実施例1および3と比較例1の生成物の観察結果を図2～4に示した。表および図から明らかな様に、実施例1では、図1におけるパターンBの様な多孔質のゲル化物が得られ、実施例3ではパターンCの様な若干融着した多孔質のゲル化物が得られた。しかし比較例1のものは、パターンAの様な孔のない被膜となったことがわかる。

【0053】

【表1】

		表面状態	備 考
実 施 例	〔1〕	多 孔 質	計算T _g 90℃
	〔2〕	多 孔 質	高T _g モノマー架構
	〔3〕	多 孔 質	計算T _g 30℃
	〔4〕	多 孔 質	低T _g モノマー架構
	〔5〕	多 孔 質	コア・シェルタイプ
	〔6〕	多 孔 質	2種類ブレンド系
	〔7〕	多 孔 質	成膜助剤使用
比較用シート〔8〕		無孔	通常乾燥

【0054】

【発明の効果】本発明法は、水分散体中の無機または有機微粒子を、その粒子状態をほぼ維持したまま凝集させて、被膜化することにより粒子同士の間隙による微細孔を多数形成させたゲル化物を得る方法である。特に、水分散体中の無機または有機微粒子の凝集を、ゲル化温度以上、かつゲル化温度における飽和水蒸気圧と同じ水蒸気圧以上の雰囲気下で行うと、より一層均一なゲル化物を製造することができる。本発明法で得られるゲル化物は、微細孔が多数形成されたものであるもので、膜関連分野やその他種々の用途に展開可能である。

【図面の簡単な説明】

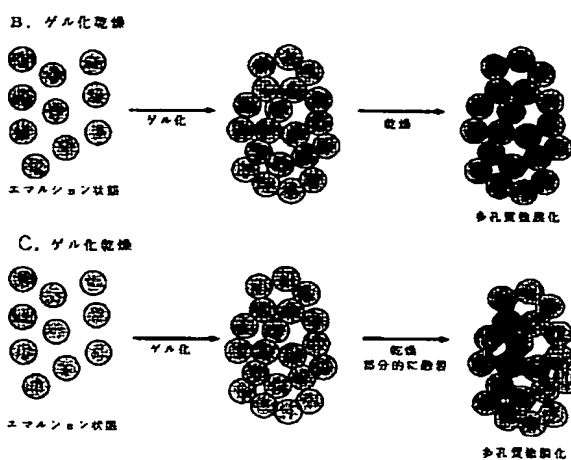
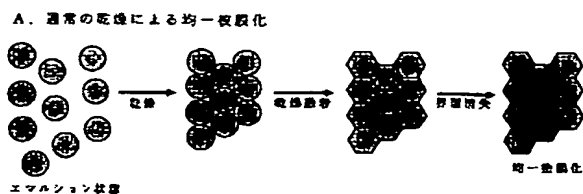
【図1】通常の水分散体の被膜化機構と、本発明法におけるゲル化物形成機構のモデル図である。

【図2】本発明実施例1で得られたゲル化物の粒子構造を示す図面代用SEM写真である。

【図3】本発明実施例3で得られたゲル化物の粒子構造を示す図面代用SEM写真である。

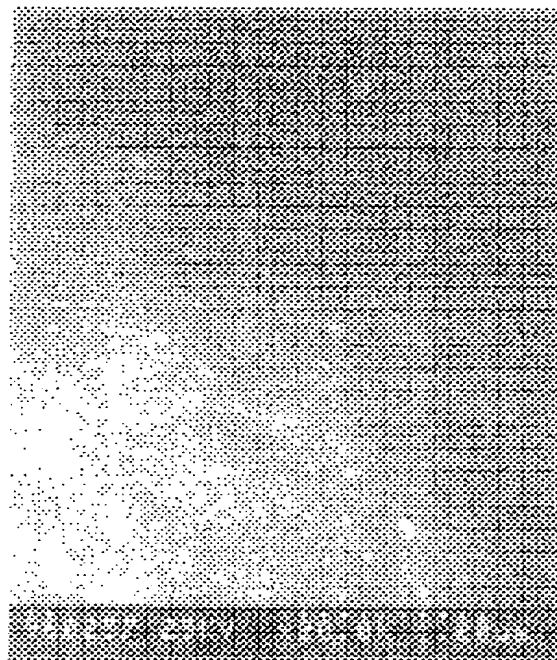
【図4】比較例1で得られた被膜の図面代用SEM写真である。

【図 1】

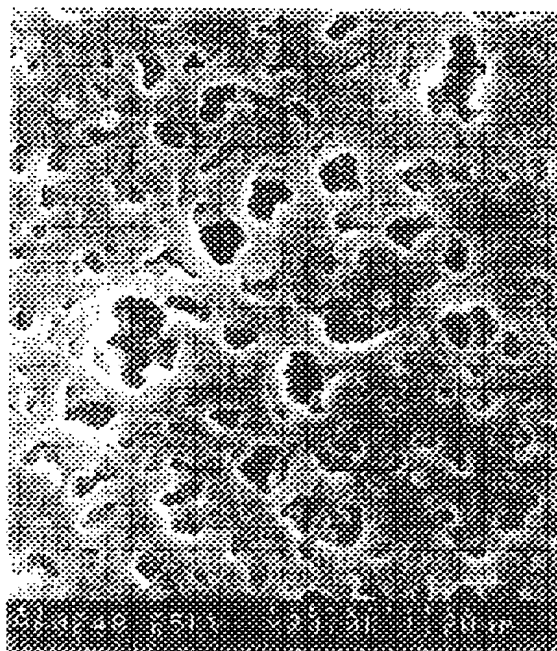
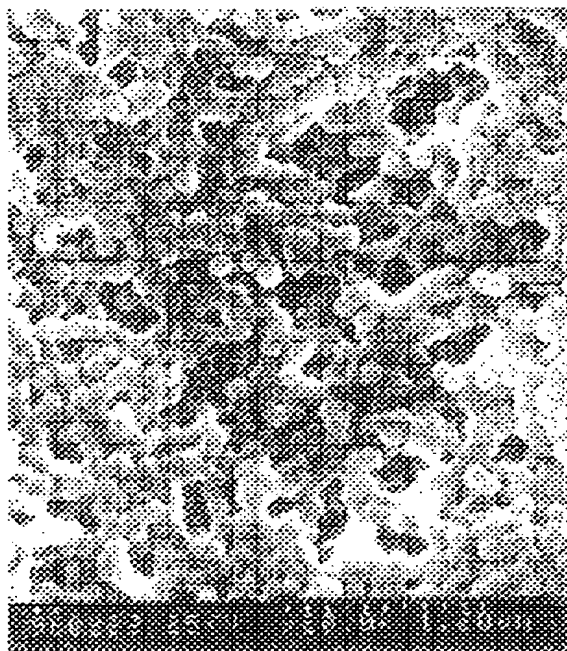


【図 3】

【図 2】



【図 4】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.